

r.c.
66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

OC TROOIRAAD



NEDERLAND

SCIENTIFIC LIBRARY

JUN 17 1966

U. S. PATENT OFFICE

Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag No. 6513952

Klasse 39 b 22 k 25 (22 h 9 k; 124 q 4 k 23;
45 1 3 a 11 b; 45 1 3 a 9).

I. P. C. C 08 f (C 09 d; A 01 n 9/00;
A 01 n 9/38).

Indieningsdatum: 28 oktober 1965, Datum van ter inzagelegging: 2 mei 1966.
14 uur 40 min.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s), zoals deze op bovengenoemde datum werd ingediend.

Aanvrager: International Paints Limited, Londen,
Groot-Brittannië.

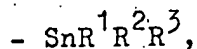
Gemachtigde: Octrooibureau Los en Stigter (Ir.N.A.Stigter e.a.)

Ingeroepen recht van voorrang: 29 oktober 1964, No. 44238,
Groot-Brittannië.

Korte aanduiding: Werkwijze voor het bereiden van een vloeibaar bestanddeel van verf en voor het daaruit bereiden van een verf.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een voor het vloeibare bestanddeel van verf geschikt polymeer en voor het bereiden van verf uit een dergelijk vloeibaar bestanddeel, en bestaat daarin dat men door toepassing van giftige organometallische groepen aangroeiwerende eigenschappen aan het vloeibare bestanddeel verleent.

De uitvinding bestaat hierin, dat men voor het vloeibare bestanddeel van de verf een polymeer gebruikt, dat organometallische groepen bevat. De organometallische groepen kunnen organische tingroepen zijn met de formule:



waarin R^1 , R^2 en R^3 , die al dan niet identiek zijn en die een n-propyl-, isopropyl-, n-butyl-, n-amyl- of fenylgroep voorstellen. Bij voorkeur worden als R^1 , R^2 of R^3 groep gelijke n-butylgroepen gekozen. Het

GB 1124297

PRIJS f 2.50

DR

polymeer kan een polymeer zijn, opgebouwd uit alfa-beta-onverzadigd zuur veresterd met de organometallische groep. Voorbeelden van dergelijke zuurresten zijn resten van acrylzuur en methacrylzuur en voorbeelden van geschikte polymeren zijn polymeren uit tri-n-butyltinmethacrylaat, tri-n-butyltinacrylaat en fenylmercurimethacrylaat.

Voor het bereiden van een aangroeiwerende verf is het noodzakelijk, dat de verflaag, niettegenstaande eventueel verlies van oplosbaar materiaal in zeewater, voldoende lang aan elkaar blijft zitten om tenminste enige maanden aangroeiwerend te zijn. Het blijkt bijvoorbeeld, dat een homopoly^mme^r van tri-n-butyltinmethacrylaat snel krimpt en teniet gaat in zeewater. Wanneer echter een ander monomeer met het polymeer is gecopolymeriseerd, wordt dit nadeel vermeden en blijft de verflaag onder water intact.

De uitvinding bestaat derhalve ^{verder} daarin, dat men een copolymeer gebruikt dat deze monomeerresten bevat, zodat bovenbeschreven polymeer ontstaat, tesamen met een ander copolymeriseerbaar monomeer. Voorbeelden van dergelijke comonomeren, die werkzaam zijn, zijn methylmethacrylaat, isobutylmethacrylaat en styreen. In een dergelijk copolymeer zijn 20-60 gew.-% organometallische monomeerresten opgenomen.

Van bijvoorbeeld tri-n-butyltinmethacrylaat en methylmethacrylaat kunnen copolymeren bereid worden, die hard en taai zijn en waarvan daaruit bestaande verflagen een aaneengesloten geheel blijven vormen onder water. Bij langere blootstelling aan water hebben deze polymeren echter de neiging brokkelig te worden, en wanneer ze als het vloeibare bestanddeel gebruikt worden gaan ze barstjes vertonen. De toevoeging van weekmakers, zoals dialkylftalaten, zoals dibutylftalaat of dioctylftalaat (d.i. di-2-ethylhexylftalaat) wordt dit nadeel vermeden.

Een andere wijze van de laag week te maken, die inplaats hiervan of in samenwerking hiermee toegepast kan worden, bestaat hierin, dat men tijdens de polymerisatie een ander copolymeriseerbaar ^{mono}polymeer toevoegt. Voorbeelden van dergelijke monomeren zijn alkylacrylaten en -methacrylaten, bijvoorbeeld 2-ethylhexylacrylaat, n-butylacrylaat of n-butylmethacrylaat. Een dergelijke gecopolymeriseerde, weekmakende component kan geheel met de verflaag verenigd worden en weerstaat de uitlopende werking van water en iedere mogelijke migratie

in een substraat.

Een voorbeeld van een geschikt vloeibaar bestanddeel voor verf is een copolymeer uit tri-n-butyltinmethacrylaat, methylmethacrylaat en n-butylacrylaat, waaraan desgewenst een van de bovengenoemde weekmakers kan worden toegevoegd.

Verflagen uit dergelijke polymeren of copolymeren zoals bovenbeschreven hebben geschikte aangroeiwerende eigenschappen. Dit wordt mogelijkwerijks veroorzaakt door hydrolyse van de organometallische zijketens waardoor regelmatig organometallische zouten worden afgesplitst.

De aangroeiwerende werking kan versterkt worden door het opnemen van pigmenten zoals titaandioxyde of ijzeroxyde, en vulstoffen zoals asbest of een vezelachtig magnesiumsilicaat.

Een belangrijke toename van de aangroeiwerende werking wordt verkregen, door pigmenten te gebruiken, die een zekere wateroplosbaarheid hebben, in het bijzonder wanneer zij giftig zijn voor de organismen uit de zee in hun eigen omgeving. Voorbeelden van dergelijke pigmenten zijn cupro-oxyde, koper-aceto-arseniet, zinkoxyde en zinkchromaat.

De ^{aangroei} ~~aanwax~~ werende eigenschap blijkt sterk te zijn, wanneer giftige pigmenten gebruikt worden met een zekere wateroplosbaarheid, in een grote hoeveelheid ten opzichte van de hoeveelheid van het vloeibare verfbestanddeel. Bij voorkeur worden derhalve cupro-oxyde of zinkoxyde of mengsels hiervan in een verhouding van 3:1 tot 5,5:1 op het vloeibare verfbestanddeel gebruikt, gebaseerd op gewichtshoeveelheden.

De uitvinding bestaat voorts hierin, dat men een aangroeiwerende verf bereid waarin zulke gepigmenteerde polymeren of copolymeren als bovenbeschreven zijn opgenomen.

Aangroeiwerende verfsoorten, die op de bovenstaande wijze bereid zijn, hebben het voordeel bovende bekende verven, dat zij gedurende een lange periode werkzaam blijven. De werkzaamheid en levensduur van een dergelijke verf is groter dan van een vergelijkbare verf, die cupro-oxyde of zinkoxyde bevat in een vloeibaar bestanddeel, waarin geen chemisch gecombineerd organometallisch vergif is opgenomen. De levensduur is groter dan die van een verf met een vergelijkbaar giftstof-

gehalte, die cupro-oxyde of zinkoxyde bevat en een organometallisch vergif, zoals tri-n-butyltin-oxyde of fenylmercurichloride, dat in gemalen toestand in het vloeibare bestanddeel is opgenomen. Aangehouden wordt, dat deze voordelen direkt te danken zijn aan de chemische combinatie van het organometallische vergif met het polymere vloeibare bestanddeel en er is een aanwijzing, dat de ketenlengte van het polymeer de werkzaamheid van het mengsel beïnvloedt - met betrekking tot de aangroeiwerende eigenschappen - die het beste is naarmate het moleculairgewicht lager is; wanneer het moleculairgewicht te hoog wordt, wordt een afname van de aangroeiwerende werkzaamheid waargenomen. Er bestaat echter een laagste grens, beneden welke de mechanische eigenschappen van de verflaag ongeschikt zijn.

De uitvinding zal thans toegelicht worden aan de hand van de volgende voorbeelden:

Voorbeeld I.

Een hoeveelheid van 80 gram tri-n-butyltinmethacrylaat en 0,8 g benzoylperoxyde werden in 217 g tolueen opgelost en gedurende 20 min tot 100°C verwarmd. Na 15 min op deze temperatuur zijnde werden onder roeren 80 g methylmethacrylaat, dat 0,8 g benzoylperoxyde bevatte, toegevoegd, het roeren werd voortgezet en de temperatuur werd op 100°C gehouden. Na een aansluitende periode van 30 min met nogmaals 80 g methylmethacrylaat, dat 0,8 g benzoylperoxyde bevatte, toegevoegd, en na een aansluitende periode van 45 min weer 80 g methylmethacrylaat dat 0,8 g benzoylperoxyde bevatte. Hierbij werd continu geroerd en werd de temperatuur op 100°C gehouden. Aansluitend werd de oplossing nog 30 min geroerd bij 100°C, waarna 217 g tolueen werd toegevoegd en de oplossing gekoeld en gefiltreerd werd, waarbij enige gesuspendeerd polymeer verwijderd werd. De oplossing had een gehalte aan niet-vluchtige bestanddelen van 38,2% en een viscositeit van 8P bij 25°C.

Een laag van deze hars werd op hout aangebracht en aan een vlot in zeewater opgehangen op een tijdstip, waarop dierlijke en plant-aardige aangroei plaats heeft. De laag bezat enige aangroeiwerende eigenschappen.

Voorbeeld II.

Een hoeveelheid van 18,5 g van de volgens voorbeeld I bereide hars werd met 56,2 g anastaas - titaandioxydepigment, 11,2 g

dibutylftalaat en 2,25 g tolueen, dat in een kogelmolen gemalen was, gemengd en verdund met 9,0 g tolueen. De verkregen verf bezat enige aangroeiwerende eigenschappen.

Voorbeeld III.

Een hoeveelheid van 9,9 gew.delen tri-n-butyltinmethacrylaat en 0,6 delen benzoylperoxyde werden opgelost in een mengsel van 29,7 delen methylmethacrylaat, 13,2 delen xyleen en 13,5 delen 4-methoxy-4-methylpentaan-2-on. De oplossing werd tot 80°C verwarmd en onder roeren 4 uur onder deze temperatuur gehouden. Een verdere hoeveelheid van 33,1 delen xyleen werd toegevoegd, teneinde de viscositeit te verlagen, waarna de oplossing nog 11,5 uren bij 80°C werd geroerd. De oplossing werd daarna gekoeld en gestabiliseerd door toevoeging van 0,01 deel hydrochinon. De viscositeit bedroeg 120 P bij 25°C en ~~een~~ het gehalte niet-vluchtige bestanddelen bedroeg 39,3 %. Een hoeveelheid van 26,7 gew.delen van de bovenbeschreven bereide harsoplossing werd gemengd met 62,2 delen cuppo-oxyde, 1,1 deel ijzeroxyde, 2,6 delen dibutylftalaat en 7,4 delen tolueen, gemalen in een kogelmolen en verdund met 150 delen tolueen. De verkregen verf bezat bijzonder goede aangroeiwerende eigenschappen.

Voorbeeld IV.

Een hoeveelheid van 30,0 gew.delen van de volgens voorbeeld 3 bereide hars werden gemengd met 20,0 delen cupro-oxyde, 40,0 delen zinkoxyde en 10,0 delen tolueen, gemalen in een kogelmolen en verdund met 10,0 delen tolueen. De verkregen verf bezat bijzonder goede aangroeiwerende eigenschappen.

Voorbeeld V.

Een hoeveelheid van 7,5 gew.delen fenylmetacurimethacrylaat, 22,5 delen methylmethacrylaat en 0,28 delen benzoylperoxyde werden opgelost in 19,7 delen xyleen, verwarmd tot 80°C en onder roeren gedurende 12½ uur op deze temperatuur gehouden. Daarna werden 37,5 delen xyleen, 12,4 delen 4-methoxy-4-methyl-pentaan-2-on en 0,01 deel hydrochinon toegevoegd, in de oplossing geroerd, waarna de oplossing gekoeld werd.

Een hoeveelheid van 48,3 gew.delen van de bovenstaande harsoplossing werd ~~gemengd~~ gemengd met 45,0 delen anastaas-titaandioxydepigment, 4,8 delen dibutylftalaat, 1,0 deel xyleen en 0,9 delen 4-methoxy-4-

methyl-pentaaan-2-on, gemalen in een kogelmolen en verdund met 2,5 delen xyleen en 2,5 delen 4-methoxy-4-methyl-pentaaan-2-on. De verkregen verf bezat matige aangroeiwerende eigenschappen.

Voorbeeld VI.

5 Een hoeveelheid van 236,2 g tri-n-butylmethacrylaat, op-
gelost in 730,5 g tolueen werd in een kolf van 3 liter geroerd onder
toevoeging van 2,52 g benzoylperoxyde. De oplossing werd 20 min op 100°C
10 verwarmd en op deze temperatuur gehouden. Een hoeveelheid van 781,2 g
methylemethacrylaat, waarin 7,81 g benzoylperoxyde werden opgelost,
werd in drie gelijke porties resp. 15 min, 45 min en 75 min ~~maximaal~~
ging ~~na~~ nadat de tri-n-butylmethacrylaat oplossing een temperatuur
van 100°C had bereikt, toegevoegd, terwijl de temperatuur op deze
15 waarde werd gehouden en continu geroerd werd. Na het toevoegen van
de laatste hoeveelheid methylemethacrylaat werd de oplossing nog 6 uur
bij 100°C geroerd en werd daarna gekoeld en verdund met 890 g tolueen.
De oplossing had een gehalte niet-vluchtige bestanddelen van 38,8%
en een viscositeit van 1,8 P bij 25°C. Een hoeveelheid van 22,1 gew.
20 delen van de genoemde hars, 59,0 delen cupro-oxyde, 1,0 deel ijzeroxy-
depigment, 0,5 delen "Bentone 38", 3,4 delen di-2-ethylhexylftalaat en
13,5 delen xyleen werden in een kogelmolen gemalen. De verkregen verf
bezat bijzonder goede aangroeiwerende eigenschappen.

Voorbeeld VII.

25 Een hoeveelheid van 21,9 gew-delen tri-n-butyltinmetha-
crylaat, 21,9 delen methylemethacrylaat, 0,63 delen benzoylperoxyde,
30,1 delen 4-methoxy-4-methyl-pentaaan-2-on en 25,2 delen xyleen werden
tot 90°C verwarmd en 22 uren onder roeren op deze temperatuur gehouden.
De viscositeit was 70 P bij 25°C en het gehalte niet-vluchtige bestand-
delen bedroeg 41,7%.

30 Een hoeveelheid van 27,4 gew.delen van de genoemde hars-
oplossing, 60,0 delen zinkoxyde en 12,6 delen tolueen werden in een
kogelmolen gemalen en met 13,0 delen tolueen verdund. De verkregen verf
bezat goede aangroeiwerende eigenschappen.

Voorbeeld VIII.

35 Een hoeveelheid van 24,3 gew.delen van de in voorbeeld 7
bereide harsoplossing werd ^{gemengd} met 62,2 delen cupro-oxyde, 1,1 deel
ijzeroxydepigment, 2,6 delen dibutylftalaat en 9,8 delen tolueen,

gemalen in een kogelmolen en verdund met 5,0 delen tolueen, De verkregen verf bezat bijzonder goede aangroeiwerende eigenschappen.

Voorbeeld IX.

Een hoeveelheid van 8,01 kg xyleen, 7,02 kg tri-nbutyltin-oxyde, 9,73 kg 4-methoxy-4-methyl-pentaa-2-on en 1,91 kg methacryl-zuur werden gebracht in een roestvrijstalen reactievat met roerder, condensor en waterseparator. Het roeren werd aangevangen, het vat werd onder een vacuüm van 62,5 cm kwik gebracht, en de charge werd tot 85°C verwarmd. Het mengsel werd bij deze temperatuur gedurende 2 uur onder vacuüm en terugvloeiing gehouden waarbij water werd afgescheiden. Daarna werd gekoeld, en 9,00 kg xyleen, 2,205 kg n-butylacrylaat, 6,54 kg methylmethacrylaat en 0,346 kg benzoylperoxyde werden toegevoegd, waarbij de temperatuur onder roeren tot 90°C steeg. De temperatuur werd op deze waarde gehouden en werd in stand gehouden door aanpassing van het vacuüm wanneer dit nodig was.

Nadat het mengsel 2 uur op 90°C gehouden was, werd 0,079 kg benzoylperoxyde en 0,168 kg xyleen toegevoegd, waarna de temperatuur nog 1 uur in stand werd gehouden. De temperatuur werd vervolgens opgevoerd tot 112°C, waarna ~~xx~~ langzaam werd gekoeld, en 0,004 kg hydrochinon werd toegevoegd. De oplossing had een viscositeit van 40 P bij 25°C en een gehalte niet-vluchtige bestanddelen van 35,5%.

Een hoeveelheid van 35,5 gew.delen van de genoemde hars-~~xxx~~oplossing, 38,5 delen amorf zinkoxydepigment, 13,0 delen naaldvormig zinkoxydepigment, 0,25 delen "Bentone 34" en 12,5 delen "90/160 solvent naphta" uit koolteer werden in een kogelmolen gemalen. De verkregen verf bezat bijzonder goede aangroeiwerende eigenschappen.

Voorbeeld X.

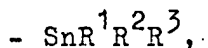
Een hoeveelheid van 30,5 gew.delen van de in voorbeeld 9 beschreven harsoplossing, 62,0 delen cupro-oxyde, 1,0 deel ijzeroxydepigment, 0,5 delen "Bentone 34" en 5,5 delen "90/160 solvent naphta" uit koolteer, werden in een kogelmolen gemalen. De verkregen verf bezat bijzonder goede aangroeiwerende eigenschappen.

Verscheidene variaties zijn binnen het kader van de uitvinding mogelijk, ofschoon de voorbeelden een oplossingspolymerisatiemerkwijze voor het bereiden van de copolymeren weergegeven, is emulsiepolymerisatie of een andere bekende polymerisatiemethode voor alfa-beta-onverzadigde monomere zuren ook bruikbaar.

C o n c l u s i e s .

1. Werkwijze voor het bereiden van een voor het vloeibare bestanddeel van verf geschikt polymer, met het kenmerk, dat men voor het vloeibare bestanddeel van de verf een polymer gebruikt, dat organometallische groepen bevat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als organometallische groepen organische tin-groepen gekozen worden met de formule



waarin R^1 , R^2 en R^3 al dan niet identiek zijn en een n-propyl-, isopropyl-, n-butyl-, n-amyl- of fenylgroep voorstellen.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de organische tingroep een tri-n-butyltingroep is.

4. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de organische tin-groepen veresterd zijn met alfa-beta-onverzadigde zurresten, die in de polymerketen opgenomen zijn.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de zurresten^{resten} van acryl- of methacrylzuur zijn.

6. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het organometallische groepen bevattende polymer poly-(tri-n-butyltinmethacrylaat) is.

7. Werkwijze volgens één van de conclusies 1-5, met het kenmerk, dat het organometallische groepen bevattende polymer poly-(tri-n-butyltinacrylaat) is.

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het organometallische groepen bevattende polymer poly(fenylmercurimethacrylaat) is.

9. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het organometallische groepen bevattende polymer gecopolymeriseerd is met een copolymeriseerbaar monomeer.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het monomeer methylmethacrylaat, isobutylmethacrylaat of styreen is.

11. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, met het

k e n m e r k, dat het organometallische groepen bevattende polymeer 20 - 60 gew.-% aan organometallische groepen gebonden resten bevat.

12. Werkwijze volgens conclusie 9, 10 of 11, m e t h e t k e n m e r k, dat het organometallische groepen bevattende polymeer tri-n-butyltinmethacrylaat- en methylmethacrylaatreten bevat.

13. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, m e t h e t k e n m e r k, dat in het organometallische groepen bevattende polymeer een weekmaker opgenomen wordt.

14. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, m e t h e t k e n m e r k, dat het organometallische groepen bevattende polymeer opgenomen is in dibutylftalaat of dioctylftalaat.

15. Werkwijze volgens conclusie 13 of 14, m e t h e t k e n m e r k, dat de weekmaker bestaat uit een deel van de gecopolymeriseerde resten in het (co)polymeer.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, m e t h e t k e n m e r k, dat de weekmakende resten 2-ethylhexylacrylaat-, n-butylacrylaat- of n-butylmethacrylaatreten zijn.

17. Werkwijze volgens één van de conclusies 1-5, m e t h e t k e n m e r k, dat het organometallische groepen bevattende polymeer samengesteld is uit tri-n-butyltinmethacrylaat-, methylmethacrylaat- en n-butylacrylaatreten is samengesteld.

18. Werkwijze voor het baeiden van een verf, m e t h e t k e n m e r k, dat men hierin een volgens één van de voorgaande conclusies bereid vloeibaar bestanddeel opneemt.

19. Werkwijze volgens conclusie 18, m e t h e t k e n m e r k, dat men verder als pigment titaandioxyde of ijzeroxyde opneemt.

20. Werkwijze volgens conclusie 18, m e t h e t k e n m e r k, dat men hierin als pigment een wateroplosbaar pigment opneemt.

21. Werkwijze volgens conclusie 20, m e t h e t k e n m e r k, dat men als wateroplosbaar pigment een giftig pigment kiest.

22. Werkwijze volgens conclusie 21, m e t h e t k e n m e r k, dat als giftig pigment cupro-oxyde, koper-aceto-arseniet, zinkoxyde en/of zinkchromaat kiest.

23. Werkwijze volgens conclusie 22, m e t h e t k e n m e r k, dat men als pigment cupro-oxyde of zinkoxyde kiest, in een verhouding met het vloeibare bestanddeel van 3:1 tot 5,5:1.